(B) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

© Off nl gungsschrift © DE 197 44 232 A 1

② Aktenzeichen:

197 44 232.3

2 Anmeldetag:

7. 10. 97

43 Offenlegungstag:

8. 4.99

(5) Int. Cl.⁶: **C 07 D 409/12**

C 07 D 405/12 C 07 C 279/26 A 01 N 43/68 // (C07D 409/12, 251:12,333:28)(C07D 405/12,251:12,307:56)

DE 197 44 232 /

(7) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

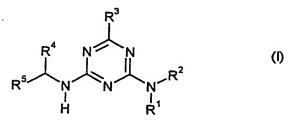
② Erfinder:

Riebel, Hans-Jochem, Dr., 42113 Wuppertal, DE; Lehr, Stefan, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Stelzer, Uwe, Dr., 51399 Burscheid, DE; Dollinger, Markus, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Drewes, Mark Wilhelm, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Myers, Randy Allen, Dr., 40489 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine
- Die Erfindung betrifft neue substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der Formel (I),

Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.



in welcher R^1 z. B. für H oder $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$ steht, R^2 z. B. für H, $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$ oder -CO- R^6 steht, R^3 z. B. für H, $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$, $C_2\text{-}C_6\text{-}Alkenyl$, $C_2\text{-}C_6\text{-}Alkinyl$ oder $C_3\text{-}C_6\text{-}Cycloalkyl$ steht, R^4 z. B. für H, $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$ oder $C_3\text{-}C_6\text{-}Cycloalkyl$ steht, R^5 für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

w bei R^6 z. B. C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy d r C_2 - C_6 -Alkenyl steht, R^7 bis R^{12} z. B. für H der bestimmte organische Reste stehen und Q für O od r S steht,

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine, Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Eine Reihe von substituierten 2,4-Diamino-triazinen ist bereits aus der (Patent-)-Literatur bekannt (vgl. JP 63222166 – zitiert in Chem. Abstracts 111: 97288w; vgl. auch US 3816419, US 3932167, EP 191496, EP 273328, EP 411153/ WO 90/09378). Diese Verbindungen haben jedoch bisher keine besondere Bedeutung erlangt.

Es wurden nun die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) gefunden,

in welcher

5

35

R¹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^2 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppierung -CO- R^6 steht,

R³ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R⁴ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,



R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁷ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Al

koxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁸ für Wasserstoff- Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Methyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Methyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Malkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl, Chenoxy oder

Phenylthio steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Al

koxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

 R^{11} für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

5

10

15

25

30

35

40

55

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Man erhält die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) substituierte Biguanide der allgemeinen Formel (II)

$$R^{2} \xrightarrow[R^{1}]{H} \xrightarrow[H]{H} R^{5}$$
 (II)

in welcher

R¹, R², R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,-- und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) –

mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat und

R für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), bei welchen R² von Wasserstoff verschieden ist,

2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (Ia)

in welcher

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IV)

 $X-R^2$ (IV)

in welcher

R² mit Ausnahme von Wasserstoff die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen, Alkoxy, -O-CO-R⁶ oder -O-SO₂-O-R² steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls an den gemäß den unter (a) oder (b) beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der obigen Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt. Die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten gegebenenfalls ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können dann in verschiedenen enantiomeren (R- und S-konfigurierten Formen) bzw. diastereomeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische dieser isomeren Verbindungen.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl – auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy oder Alkylthio – jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für die Gruppierung -CO-R⁶ steht,

R³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht.

R⁴ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

$$R^{9} \qquad \qquad R^{10} \qquad \qquad R^{11} \qquad \qquad$$

R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butylylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl oder Butenyl steht, R⁷ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methox-

ycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclobexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁸ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁹ für Wassersioff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes

Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Ethylthio, n-oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

R1 für Wasserstoff steht,

R² für Wasserstoff oder für die Gruppierung -CO-R⁶ steht,

R³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methoxy substituiertes Ethenyl oder Propenyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl steht,

R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl steht,

R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

$$R^{8}$$
 R^{10}
 R^{11}
 Q
 R^{12}

45

R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy oder Ethoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl oder Propenyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁸ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch

Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propoxy, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Fluor, Chlor, Ghlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder fur seven jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in den nachstehenden Gruppen aufgeführt. Die allgemeinen Formeln stehen hierbei jeweils für die R-Enantiomeren, die S-Enantiomeren und die Racemate.

Gruppe 1

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R³ hat hierbei beispielhaft die nachfolgend angegebenen Bedeutungen:

Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, l-, s- oder t-Butyl, Cyanomethyl, 1-Cyano-ethyl, 2-Cyano-ethyl, 1-Cyano-1-methyl-ethyl, Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-ethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Chlordifluormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Bromdifluormethyl, Chlordifluormethyl, Bromdifluormethyl, Chlordifluormethyl, Chlordifluormethyl, Bromdifluormethyl, Chlordifluormethyl, C ormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluor-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlor-ethyl, 1-Chlor-ethyl, 1-Fluor-propyl, 2-Fluor-propyl, 3-Fluorpropyl, 1-Fluor-1-methyl-ethyl, 2-Fluor-1-methyl-ethyl, 1-Chlor-1-methyl-ethyl, 1-Fluor-1methyl-propyl, 1-Chlor-1-ethyl-propyl, 1-Fluor-1-ethyl-propyl, 1-Chlor-1-ethyl-propyl, 1-Fluor-2-methyl-propyl, 1-Chlor-2-methyl-propyl, 1-Chlor-propyl, 2-Chlor-propyl, 3-Chlor-propyl, 1-Chlor-1-methyl-ethyl, 2-Chlor-1-methylethyl, 1,1-Difluor-ethyl, 1,2-Difluor-ethyl, 1,1-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trifluro-ethyl, 1,2,2,2-Tetrafluor-ethyl, Perfluorethyl, 1,1-Diffuor-propyl, 1,1-Dichlor-propyl, Perfluorpropyl, 1-Fluor-butyl, 1-Chlor-butyl, Perfluorpentyl, Perfluorpexyl, Methoxymethyl, 1,1-Dimethoxy-methyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxy-ethyl, 1,1-Dimethoxy-ethyl, Ethoxymethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 2-Methoxy-1-methyl-ethyl, 2-Methoxy-1-ethyl-ethyl, 2-Ethoxy-1-methyl-ethyl, 2-Ethoxy-1-ethyl-ethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, 1-Methylthio-ethyl, 2-Methylthioethyl, 1-Ethylthio-ethyl, 2-Ethylthioethyl, Methylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylmethyl, Vinyl, 1-Chlor-vinyl, 2-Chlor-vinyl, 1-Fluor-vinyl, 2-Fluor-vinyl, 1-Brom-vinyl, 2-Brom-vinyl, 1,2-Dichlor-vinyl, 1,2-Dibrom-vinyl, 1,2-Difluor-vinyl, 2,2-Difluor-vinyl, 2,2-Difluor-vinyl, 1-Chlor-2-fluor-vinyl, 2-Brom-2chlor-vinyl, Trichlorvinyl, Allyl, 2-Chlor-allyl, 3-Chlor-allyl, 3,3-Dichlor-allyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, 1-Chlor-2-propenyl, 1-Fluor-2-propenyl, 1-Brom-2-propenyl, 1,2-Dichlor-1-propenyl, 1,2-Dibrom-1-propenyl, 1,2-Diffuor-1-propenyl nyl, 1,1-Dichlor-2-propenyl, 1,1-Difuor-2-propenyl, 1,1-Difluor-2-propenyl, 1, 1,3,3,3-Pentafluor-2-propenyl, 2-Buten-1-yl, 2-Buten-2-yl, 3-Chlor-2-butenyl, 3-Brom-2-butenyl, 3,3,3-Trifluor-2-butenyl, Ethinyl, 2-Chlor-ethinyl, 2-Brom-ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 3,3,3-Trifluor-1-propinyl, Cyclopropyl, 2-Fluor-cyclopropyl, 2-Chlor-cyclopropyl, 2,2-Difluor-cyclopropyl, 2,2-Dichlor-cyclopropyl.

35

40

Gruppe 2

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 3

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 4

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 5 40

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 6

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

5

10

25

30

Gruppe 7

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 8

25 R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 9

30
$$\mathbb{R}^3$$
 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 10

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 11

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

40

45

50

Gruppe 12

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5

20

25

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 14

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 15

$$F \xrightarrow{C_2H_5} N \xrightarrow{N} H \qquad (I-15)$$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 16

$$F \xrightarrow{C_2H_5} N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{CH_3} O \qquad (I-16)$$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 17

5 CH₃ N N H (I-17)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 18

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 19

35 $C_{2}H_{5} \qquad N \qquad N \qquad H$ $CH_{3} \qquad (I-19)$

 ${\bf R}^3$ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 20

50 C₂H₅ N CH₃ (I-20)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

60

15

30

Gruppe 21

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5

20

25

55

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & N & CH_3 \\
N & N & CH_3 \\
N & N & O
\end{array}$$
(I-22)

 $\ensuremath{R^3}$ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 23

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 24

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 25

$$CI \longrightarrow \begin{pmatrix} CH_3 & N & N & H \\ N & N & H & H \end{pmatrix}$$
 (I-25)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 26

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 27

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 28

 C_{1} C_{2} C_{3} C_{4} C_{5} C_{1} C_{1} C_{1} C_{2} C_{3} C_{4} C_{1} C_{1} C_{2} C_{3} C_{1} C_{1} C_{2} C_{3} C_{4} C_{1} C_{1} C_{2} C_{3} C_{4} C_{5} C_{1} C_{1} C_{2} C_{3} C_{4} C_{5} C_{5

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

45 Gruppe 29

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

15

30

35

40

50

55

Gruppe 30

$$H_3C$$
 CH_3
 N
 CH_3
 $CH_$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

20

25

55

 $\ensuremath{R^3}$ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

$$R_3$$
 C R_3 C R_3 C R_3 C R_3 C R_3 C R_3 C R_4 R_5 R_5

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 33

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 34

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 35

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 36

25 R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 37

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

40 Gruppe 38

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & N & CH_3 \\
N & N & CH_3 \\
N & N & O
\end{array}$$
(I-38)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 39

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

45

50

5

Gruppe 40

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 41

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 42

$$O_2N$$
 O_2N
 O_2N

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 44

$$C_2H_5$$
 N CH_3 O_2N O_2N O_3 O_4 O_4 O_5 O_5 O_6 O_6 O_7 O_8 O_8 O_8 O_8 O_9 O_9

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

5

10

25

45

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

15 Gruppe 46

$$CI \qquad CH_3 \qquad N \qquad CH_3 \qquad (I-46)$$

$$CI \qquad NO_2 \qquad (I-46)$$

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 47

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 48

CI
$$C_2H_5$$
 N CH_3

$$CI V_1 V_2 V_3$$

$$NO_2$$
(I-48)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 49

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

20

25

Gruppe 50

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 52

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 53 40

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 54

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

5

25

n

Ø

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 56

25 R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 57

30 C_2H_5 CH_3 N N N H H H H H

40 R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 58

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

60

Gruppe 59

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 60

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

30 Gruppe 61

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

45

£

5

10

20

25

35

40

50

55

60

Gruppe 62

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

()

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 64

 \mathbb{R}^3 hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 65

$$CH_3 \qquad N \qquad N \qquad H \qquad (1-65)$$

 ${\bf R}^3$ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 66

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

65

60

15

35

40

Gruppe 67

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 68

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 69

 ${\bf R}^3$ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 70 40

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 71

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5

$$\begin{array}{c|c}
R^3 \\
N & N & CH_3 \\
N & N & O \\
H & H & H
\end{array}$$
(I-72)

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 73

25 R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 74

R³ hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Verwendet man beispielsweise 1-(1-Thien-3-yl-propyl)-biguanid und Trifluoressigsäure-methylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 2-Amino-4-(1-methyl-2,2,2-trifluor-ethyl)-6-(1-thien-2-yl-ethylamino)-1,3,5-triazin und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Biguanide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R^1 , R^2 , R^4 und R^5 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Be-

5

schreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 , R^2 , R^4 und R^5 angegeben wurden.

Geeignete Säureaddukte von Verbindungen der Formel (II) sind deren Additionsprodukte mit Protonensäuren, wie z. B. mit Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid), Bromwasserstoff (Hydrogenbromid), Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind mit Ausnahme von 1-(2-Furylmethyl)-biguanid (-Hydrochlorid) und 1-(2-Thienyl-methyl)-biguanid (-Hydrochlorid)— vgl. J. Am. Chem. Soc. 81(1959), 3728–3736 und US 2961377 – noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von 1-(2-Furyl-methyl)-biguanid (-Hydrochlorid) und 1-(2-Thienyl-methyl)-biguanid (-Hydrochlorid) als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die substituierten Biguanide der allgemeinen Formel (II), wenn man Amine der allgemeinen Formel (V) 10

5

15

20

25

30

in welcher

R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

- und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (V), wie z.B. die Hydrochloride - mit Cyanoguanidinen der allgemeinen Formel (VI)

$$R^{2} \bigvee_{\substack{1 \\ N \\ R^{1}}}^{N} \bigvee_{\substack{1 \\ H}}^{N}$$
 (VI)

in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Hydrogenchlorid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. n-Decan, Toluol oder 1,2-Dichlor-benzol, bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Verbindungen der Formeln (V) und (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. ε

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkoxycarbonylverbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^3 angegeben wurde; R^3 steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2,4-Diamino-1,3,5-triazine sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In der Formel (Ia) haben R^1 , R^3 , R^4 und R^5 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 , R^3 , R^4 und R^5 angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (Ia) sind als neue Verbindungen auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung; sie können gemäß Verfahren (a) hergestellt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkylierungs- oder Acylierungsmittel sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) hat R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R² angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Methoxysulfonyloxy oder Ethoxysulfonyloxy.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) werden gegebenenfalls unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel für die Verfahren (a) und (b) kommen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-, -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-mydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-

Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3, 5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen gegebenenfalls inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Methylisopropylketon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 150°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – durchzuführen.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Alomaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene

und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Feffsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff; vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide in Frage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Asulam, Atrazine, Azimsulfuron, Benazolin, Berfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butylate, Cafenstrole, Carbetamide, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chioridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clopyralid, Clopyrasulfuron, Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Etobenzanid, Fenoxaprop(-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurenol, Fluridone, Fluroxypyr, Flurprimidol, Flurtamone, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isoxaben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfiiron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon Orbencarb, Oryzalin, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Pendimethalin, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulluron, Pyrazolate, Pyrazosulluron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quizalofop(-ethyl), Quizalofop(-p-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Tebutam, Tebuthiuron, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-Verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen her-

55

10

15

60

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 CH₃ N N N H

15

25

(Verfahren (a))

2,4 g (44 mmol) Natriummethylat werden unter Rühren zu einer Mischung aus 10,0 g (40 mmol) 1-(1-Thien-2-ylethyl-biguanid-Hydrochlorid, 4,5 g (40 mmol) Propionsäuremethylester und 80 ml Methanol gegeben und die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur (ca. 20°C) 15 Stunden gerührt. Dann wird mit Diethylether auf etwa das doppelte Volumen verdünnt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 3,2 g (32% der Theorie) 2-Amino-4-ethyl-6-(1-thien-2-yl-ethylamino)-1,3,5-triazin als amorphe Masse.

Beispiel 2

30 CH₃ N CH₃
N N CH₃
N N CH₃

(Verfahren (b))

Eine Mischung aus 4,0 g (16 mmol) 2-Amino-4-ethyl-6-(1-thien-2-yl-ethylamino)-1,3,5-triazin und 35 ml Acetanhydrid wird 2 Stunden bei 120°C bis 130°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 100 ml Wasser verdünnt und die Mischung wird eine Stunde gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert. Man erhält 2,1 g (45% der Theorie) 2-Acetylamino-4-ethyl-6-(1-thien-2-yl-ethylamino)-1,3,5-triazin vom Schmelzpunkt 153°C.

Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

26

60

Tabelle 1
Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Physikal.	5
Nr.						Daten	
3	Н	Н	Н	CH ₃	(S)	Fp.: 152°C	10
4	H	Н	-CH ₂ OCH ₃	CH ₃	S	Fp.: 158°C	15
5	Н	Н	CHCl ₂	CH ₃	(s)	Fp.: 135°C	20

,::3

Tabelle 1

(Fortsetzung)

5	Bsp	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R5	Physikal.
	Nr.		·				Daten
10	6	Н	Н	CHClCH ₃	CH ₃	(S)	Fp.: 125°C
15	7	H	Н	CCl ₂ CH ₃	СН3	S	(amorph)
20	8	H	Н	CHFCF ₃	CH ₃	s	(amorph)
25	9	Н	-CO-CH ₃	CHCl ₂	CH ₃	S	Fp.: 113°C
30	10	H	-CO-CH ₃	CHClCH ₃	CH ₃	S	Fp.: 133°C
	11	H	Н	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	(amorph)
35	12	H	Н	-CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
40	13	H	Н	CHCl ₂	C ₂ H ₅	S	(amorph)
45	14	H	H	CHClCH ₃	C ₂ H ₅	(S)	(amorph)
50	15	H	Н	CHFCH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
55	16	Н	Н	CHFCF ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
60	17	Н	Н	CCl ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)

Tabelle 1

(Fortsetzung)

Bsp	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Physikal.
Nr.						Daten
10	Н	-CO-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S S	(amorph)
19	Н	-CO-CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
20	Н	-CO-CH ₃	CHCl ₂	C ₂ H ₅	S	Fp.: 131°C
21	H	-CO-CH ₃	CHClCH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
22	Н	-CO-CH ₃	CHFCH ₃	C ₂ H ₅	S	(amorph)
23	Н	-CO-CH ₃	CHFCF ₃	C ₂ H ₅	s	Fp.: 147°C
24	H	-CO-CH ₃	CCl ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	s S	Fp.: 113°C

Ausgangsstoffe der Formel (II)

Beispiel (II-1)

60 g 33%iger wäßriger Salzsäure werden zu 63,5 g (0,50 mol) 1-(Thien-2-yl)-ethylamin und 100 ml Methanol gegeben und die Mischung wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Nach Zugabe von Toluol zum Rückstand wird erneut eingeengt. Zum verbleibenden Rückstand werden 42 g (0,50 mol) Cyanoguanidin gegeben und die Mischung wird (als Schmelze) 3 Stunden bei 150°C bis 160°C gehalten. Bei Abkühlen erstarrt das Produkt glasartig. Man erhält 122,5 g (99% der Theorie) 1-(1-Thien-2-yl-ethyl)-biguanid-Hydrochlorid.

Analog Beispiel (II-1) erhält man auch 1-(1-Thien-2-yl-propyl)-biguanid-Hydrochlorid, ebenfalls als glasartige Masse.

65

60

5

10

15

20

25

30

45

50

Vorprodukte der Formel (V)

Beispiel (V-1)

5 H₃C S

15

20

45

Stufe 1

H₃C N N

150 ml Ameisensäure werden bei 140°C bis 160°C tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung aus 100 g (0,79 mol) 2-Acetyl-thiophen und 300 ml Formamid gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 160°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Toluol auf etwa das doppelte Volumen verdünnt, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 78 g (64% der Theorie) N-(1-Thien-2-yl-ethyl)-formamid als amorphen Rückstand.

Stufe 2

Eine Mischung aus 75 g (0,48 mol) N-(1-Thien-2-yl-ethyl)-formamid, 120 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser/Methylenchlorid geschüttelt, die wäßrige Phase mit 2N-Natronlauge alkalisch gestellt und mit Toluol geschüttelt. Die Toluol-Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird durch Destillation unter vermindertem Druck aufgearbeitet.

Man erhält 24,8 g (41% der Theorie) 1-(Thien-2-yl)-ethylamin vom Siedepunkt 40°C bei 0,8 mbar. Analog Beispiel (V-1) erhält man auch 1-(Thien-2-yl)-propylamin vom Siedepunkt 52°C bei 0,7 mbar.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Pre-emergence-Test

50 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle) 100% = totale Vernichtung.

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 15 und 22 bei sehr guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Post-emergence-Test

5

10

15

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle) 100% = totale Vernichtung. 20

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 5, 6, 11, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22 und 24 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais, starke Wirkung-gegen Unkräuter.

2.5

Patentansprüche

1. Substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I),

30

35

40

.

. 3.

in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^2 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppierung -CO- R^6 steht,

 R^3 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^4 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

R⁸ R⁷

R¹⁰ R¹²

60

55

R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^7 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Ha-

logenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, R⁸ für Wasserstoff Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Methyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Methyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R^N für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminosulfonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen in den Alkylgruppen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für die Gruppierung -CO-R⁶ steht,

R³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

$$R^{8}$$
 R^{10}
 R^{10}
 R^{11}
 R^{11}

R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl oder Butenyl steht.

R⁷ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n-oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylamino-

5

10

15

20

25

45

50

55

60

sulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-oder i-Propyl, n-, i-, s-oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-me-

thoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁸ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, soder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, R⁹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für durch Cyano, Fluor,

Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Gyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, soder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, noder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, noder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, noder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-oder i-Propyl, n-, i-, s-oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

R1 für Wasserstoff steht,

R² für Wasserstoff oder für die Gruppierung -CO-R⁶ steht,

R3 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methoxy substituiertes Ethenyl oder Propenyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl steht,

R4 für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n-oder i-Propyl, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl steht,

R⁵ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

ij

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

R⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy oder Ethoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl oder Propenyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁸ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R⁹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, R¹⁰ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfionyl, Ethylsulfinyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R¹² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Sulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluor-methoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht, und

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

4. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) substituierte Biguanide der allgemeinen Formel (II)

in welcher

R¹, R², R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

 und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) – mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

$$\bigcap_{i=1}^{R^3} \bigcap_{i=1}^{R^3} (III)$$

in welcher

R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

R für Alkvl steht.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), bei welchen R² von Wasserstoff verschieden ist, 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (Ia)

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & N & N \\
\hline
 & N & N \\
\hline
 & N & N \\
\hline
 & H & R^4
\end{array}$$
(Ia)

in welcher

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben, mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IV)

 $X-R^2$ (IV)

in welcher

R² mit Ausnahme von Wasserstoff die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen, Alkoxy, -O-CO-R⁶ oder -O-SO₂-O-R² steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls an den gemäß den unter (a) oder (b) beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der obigen Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

- 5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 8. Verfahren zur Herstellung von heribziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 9. Substituierte Biguanide der allgemeinen Formel (II)

$$R^{2} \xrightarrow[R^{1}]{H} \xrightarrow[H]{H} R^{5}$$
(II)

in welcher

R¹, R², R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

- und Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) - ausgenommen die Verbindungen 1-(2-Furyl-methyl)-biguanid(-Hydrochlorid) und 1-(2-Thienyl-methyl)-biguanid(-Hydrochlorid).

65

60

5

10

15

- Leerseite -